




RETROREFLECTION SHEET AND ARTICLE HAVING RETROREFLECTION PERFORMANCE

Patent number: JP9212115
Publication date: 1997-08-15
Inventor: NAGAOKA YOSHIYUKI
Applicant: MINNESOTA MINING & MFG
Classification:
- international: **G02B5/128; G02B5/12; (IPC1-7): G09F13/16; C09J7/02; G09F3/02**
- european: G02B5/128
Application number: JP19960017491 19960202
Priority number(s): JP19960017491 19960202

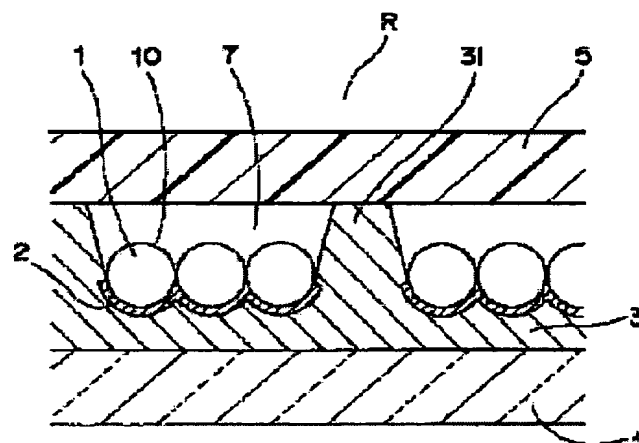
Also published as:

 WO9728472 (A)
 EP0877964 (A1)
 US5820988 (A1)

Report a data error he

Abstract of JP9212115

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate the need for thermal activation and to prevent the degradation of adhesive power and reflection brightness with lapse of time by using a polyurethane prepared by polymerization of a component contg. a polyol having alkyl side chains within the molecule as an adhesive and specifying the storage modulus of elasticity and softening point of the adhesive to respectively specific ranges. **SOLUTION:** The retroreflection sheet R has a lens element 1, a retroreflection element 10, a supporting element 3, an adhesive layer 4 and a surface protective layer 5. This protective layer 5 is supported by a sealing wall 31, by which the hermetic space enclosed by the surface protective layer 5, the supporting element 3 and the retroreflection element 10 is formed. The adhesive layer 4 is arranged under the supporting element 3 and consists of an adhesive contg. the polyurethane cross-linked by an isocyanate compd. This polyurethane is polymerized from the component contg. the polyol having the alkyl side chains within the molecule. The storage modulus of elasticity of the adhesive 4 is in the range of $10 < 7 > \text{ to } 8 \times 10 < 7 > \text{ dyen/cm} < 2 >$ and the softening point is $\geq 80 \text{ to } \leq 200 \text{ deg.C}$ when the storage modulus of elasticity is measured with tensile mode, frequency of 35Hz at 25 deg.C.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-212115

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 9 F 13/16			G 0 9 F 13/16	E
C 0 9 J 7/02	J J Z		C 0 9 J 7/02	J J Z
G 0 9 F 3/02			G 0 9 F 3/02	W

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-17491

(22)出願日 平成8年(1996)2月2日

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニユフ
ァクチャリング カンパニーアメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター
(番地なし)

(72)発明者 長岡 好之

山形県東根市大字若木5500番地 山形スリ
ーエム株式会社内

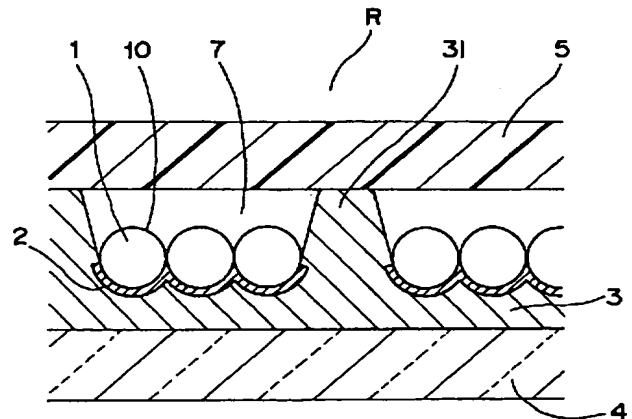
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 再帰性反射シート及び再帰性反射性能を有する物品

(57)【要約】

【課題】 熱活性化の必要がなく、被着体に圧着することにより貼り付けでき、可塑化プラスチックを含む被着体に貼り付けられた場合に、可塑剤の影響による接着力および反射輝度の経時での低下を防止できる再帰性反射シートを提供する。

【解決手段】 層状に配置されたレンズ要素と、該レンズ要素の焦点位置に配置された反射要素とからなる再帰性反射要素と、上記反射要素の下に配置され、結合剤を含有する支持要素と、上記支持要素の下に配置され、イソシアネート化合物により架橋されたポリウレタンを含有する接着剤からなる接着層を含み、上記ポリウレタンは、分子内に少なくとも1個のアルキル側鎖を有するポリオールを含有する成分から重合され、上記接着剤の貯蔵弾性率が、引っ張りモード、周波数35Hz、25℃にて測定して、 $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲であり、上記接着剤の軟化点が、80℃以上200℃未満である、再帰性反射シート。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)再帰性反射要素と、

(B)上記再帰性反射要素の下に配置され、結合剤を含有する支持要素と、

(C)上記支持要素の下に配置され、イソシアネート化合物により架橋されたポリウレタンを含有する接着剤からなる接着層とを含んでなる再帰性反射シートにおいて、上記ポリウレタンは、分子内に少なくとも1個のアルキル側鎖を有するポリオールを含有する成分から重合され、

上記接着剤の貯蔵弾性率が、引っ張りモード、周波数35Hz、25℃にて測定して、 $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$ dyne/cm²の範囲であり、

上記接着剤の軟化点が、80℃以上200℃未満である、再帰性反射シート。

【請求項2】 前記ポリウレタンの架橋前の貯蔵弾性率が、前記と同様にして測定して、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ dyne/cm²の範囲であり、軟化点が、0～50℃の範囲である請求項1記載の再帰性反射シート。

【請求項3】 前記ポリオールが、アジピン酸と前記アルキル側鎖を分子内に有するグリコールとから生成したポリエステル構造を繰り返し単位として含む、請求項2記載の再帰性反射シート。

【請求項4】 前記ポリウレタン100重量部に対して、前記イソシアネート化合物を1～10重量部の範囲で含有する請求項1～3のいずれかに記載の再帰性反射シート。

【請求項5】 前記再帰性反射要素は、層状に配置されたレンズ要素と、該レンズ要素に対して作用する下方位置に配置された反射要素とからなる請求項1～4のいずれかに記載の再帰性反射シート。

【請求項6】 前記再帰性反射シートは、さらに表面保護層を含み、上記表面保護層は、結合剤の一部からなり先端が上記表面保護層に接着しているシール壁により支えられて、前記レンズ要素と所定間隔を保って前記再帰性反射シートの上に配置され、表面保護層、支持要素、および再帰性反射要素とに囲まれた密封空間が形成されたカプセルレンズ型再帰性反射シートである請求項5に記載の再帰性反射シート。

【請求項7】 可塑化されたプラスチックを含む物品本体と、該物品本体に接着層を介して貼り付けられた再帰性反射シートを含んでなる物品において、該再帰性反射シートは請求項1～6のいずれかに記載の再帰性反射シートである、再帰性反射性能を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改良された再帰性反射シートに関し、特に、トラフィック・コーン等の可塑化プラスチックを含む物品本体に貼り付けられ、その物品に再帰性反射性能を付与するために最適に利用され

る再帰性反射シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

a. 従来の再帰性反射シート

封入レンズ型、カプセルレンズ型、露出レンズ型、プリズムレンズ型等の従来の再帰性反射シートに搭載され、反射シートを被着体に貼り付けるために使用される接着層は、(i)適度なタックを有するが、耐可塑剤性の低いアクリル系粘着剤(感圧性接着剤)、または、(ii)耐可塑剤性は高いが、熱活性型であるので室温でのタックがほとんどないポリウレタン系接着剤(主として感熱性接着剤)、を含有する。たとえば、米国特許5,069,964号(特開平3-9837号公報に対応)、および特開平5-131589号公報には、アクリル系粘着剤を含む接着層が開示され、米国特許4,533,592号(特開昭61-41101号公報に対応)、および米国特許4,763,985(特開昭63-38902号公報に対応)には、感熱性接着剤として使用されるポリウレタン系接着剤が開示されている。

【0003】しかしながら、アクリル系粘着剤を用いた再帰性反射シートを、多量の可塑剤を含んでいる被着体に貼り付けた場合、可塑剤が反射シート内に侵入し、封入レンズ型反射シートでは反射輝度の低下が生じる。これに対してカプセル型反射シートでは、反射要素とレンズ要素とが密着している構造から、この点について幾分改良されるものの、接着剤層がアクリル系粘着剤の場合には、反射輝度の保持性能はいまだ許容されるレベルではない。

【0004】一方、ポリウレタン樹脂を接着剤層に用いた場合、可塑剤の反射シート内への侵入を防止できることが知られているが、通常のポリウレタン系接着剤は熱活性型であるので室温でのタックがほとんどなく、アクリル系粘着剤の場合の様な、貼り付けの際の良好な操作性(たとえば、熱活性の必要なく圧着操作のみで貼り付けできる)は得られない。

【0005】b. 従来のポリウレタン接着剤

一方、ポリウレタンとイソシアネート架橋剤(硬化剤とも呼ばれる)とを組み合わせた接着剤には、以下の様なものが知られている。

1) 特開平7-157742号公報:

(A)アニオン性アイオノマー型ウレタン樹脂エマルジョン(例:ポリエステルポリオール-芳香族ジイソシアネート共重合体エマルジョン)、(B)PVAを保護コロイドとするエチレン-酢酸ビニル系共重合体樹脂エマルジョン、(C)軟化点が60℃以上の粘着性付与剤(好適にはロジン変成テルペンフェノール樹脂)、(D)ガラス転移点が0℃以下のカルボキシル化スチレン-ブタジエンゴムラテックス及び(E)水分散性脂肪族ポリイソシアネート化合物とを含んでなる水性接着剤組成物。

【0006】2) 特開平6-345957号公報:

(A)80~50重量%のブタジエン(またはイソプレン)、20~50重量%の(メタ)アクリロニトリル、0~10重量%のスチレン、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸等からなるニトリルゴムを固体含有量5~70重量%で含み、固体分のショアA硬度が10~70である分散液と、(B)50~70重量%の固体分含有量と40~120℃の範囲の軟化点を持つポリウレタンの分散液と、(C)上記(A)+(B)の合計100重量部当たり0.1~20重量部のポリイソシアネート化合物とを混合してなる水性重合体分散液の混合物。

【0007】3)特開平5-320601号公報:

(A)クロロブレン系ゴムラテックス5~40重量部と、(B)オレフィン系樹脂エマルジョン5~40重量部と、軟化点35~130℃のウレタンゴムを自己乳化させて得られるポリウレタンラテックス5~40重量部と、粘着付与剤5~40重量部とを含有する水系プライマー組成物。

【0008】4)特開平4-293986号公報:炭素数8以上のアルキレン基を含有するポリエステルまたはポリブタジエングリコール(A)、少なくとも1個の親水基とイソシアネート基と反応し得る少なくとも2個の官能基とを有する親水性付与物質(B)、ポリイソシアネート化合物(C)、ポリオール(D)とを反応させて得られたポリウレタン化合物を、水中に乳化させて得た第1成分、並びに軟化点80℃以上の粘着性付与剤(E)を乳化分散させて得た第2成分を混合して調製した主剤成分に、ポリイソシアネートを添加して硬化させる、水性ウレタン系2液型接着剤。

【0009】5)特開平4-161472号公報:互いに混和する有機溶剤に夫々溶解してなる、(A)2次転移温度が-20℃以下であり、遊離カルボキシル基を含有するアクリル酸エステルコポリマー溶液と、(B)塩化ゴム変成ウレタンプレポリマー溶液(塩化ゴムとポリイソシアネートとを含有する溶液)とからなり、耐可塑性、耐薬品性、耐熱性等にすぐれた2液型湿気硬化型プライマー組成物。

【0010】しかしながら、これら1)~5)の接着剤は、イソシアネート化合物による架橋または硬化反応させて接着層として使用できる程度に流動性を失わせた後、「感圧接着剤」としては使用できない。

【0011】また、特開平6-316689号公報には、イソシアネート末端のポリウレタンプレポリマーを含み、湿気硬化型の反応型ホットメルト接着剤が開示されている。この接着剤は、ホットメルトし冷却固化した後、タックを失わない時間が比較的長く、かつイソシアネート末端プレポリマーが空気中の水分(湿気)等により硬化され粘着力が向上する。このポリウレタンプレポリマーは、(A)融点が40~65℃の範囲のポリエステルポリオールと、(B)鎖延長剤として、側鎖アルキル基を有し、炭素数が10以下のジオールと、(C)過剰当量

の有機ジイソシアネートとからなる成分から重合して得ることができ、成分(B)の側鎖アルキル基の作用により、接着剤が冷却固化してから全体が結晶化するまでの、すなわちタック消失までの時間を遅らせることができる。

【0012】しかしながら、このようなホットメルト接着剤は、熱活性型の接着層を形成することはできるが、感圧性接着剤の層としては使用できない。また、感圧接着剤の室温付近での貯蔵弾性率が約 $10^5 \sim 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ ($10 \sim 1,000 \text{ kPa}$)である場合、粘着力、タック等の接着性能が良好であることは公知であるが、従来のポリウレタン含有接着剤の貯蔵弾性率を所定の範囲に制御し、感圧接着剤として有効に使用することは提案されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術の問題点に鑑み、熱活性化の必要がなく、被着体に圧着することにより貼り付けでき、可塑化プラスチックを含む被着体に貼り付けられた場合に、可塑剤の影響による粘着力および反射輝度の経時での低下を防止できる再帰性反射シートを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決する手段】本発明によれば、(A)層状に配置されたレンズ要素と、該レンズ要素の焦点位置に配置された反射要素とからなる再帰性反射要素と、(B)上記反射要素の下に配置され、結合剤を含有する支持要素と、(C)上記支持要素の下に配置され、イソシアネート化合物により架橋されたポリウレタンを含有する接着剤からなる接着層とを含んでなる再帰性反射シートにおいて、上記ポリウレタンは、分子内に少なくとも1個のアルキル側鎖を有するポリオールを含有する成分から重合され、上記接着剤の貯蔵弾性率が、引っ張りモード、周波数35Hz、25℃にて測定して、 $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲であり、上記接着剤の軟化点が、80℃以上200℃未満である、再帰性反射シートが提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照しながら、本発明の再帰性反射シートを詳細に説明する。本発明の再帰性反射シートの1例の模式的に図1に示す。この再帰性反射シートRは、カプセルレンズ型再帰性反射シートであり、(A)層状に配置されたレンズ要素1と、レンズ要素1の焦点位置に配置された反射要素2とからなる再帰性反射要素10と、(B)反射要素2の下に配置され、結合剤を含有する支持要素3と、(C)支持要素3の下に配置された接着層4を含み、さらに、再帰性反射要素10の上方に表面保護層5を有している。この保護層5は、レンズ要素1との間に所定の間隔が保たれるように、結合剤の一部からなり先端が保護層5に接着しているシール壁31により支持されており、表面保護層5、

支持要素3、および再帰性反射要素10とで囲まれた密封空間が形成されている。

【0016】接着層

接着層4は、支持要素3（詳細は後述する。）の下に配置され、イソシアネート化合物により架橋されたポリウレタンを含有する接着剤からなる層である。また、ポリウレタンは、分子内に少なくとも1個のアルキル側鎖を有するポリオールを含有する成分から重合され、接着剤4の貯蔵弾性率は、引っ張りモード、周波数35Hzにて、25℃で測定した場合、 $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$ dyne/cm²の範囲であり、さらに、接着剤4の軟化点は、80℃以上、200℃未満である。

【0017】分子内に少なくとも1個のアルキル側鎖を有するポリオールを含有する成分から重合されたポリウレタン（以下、「側鎖含有ポリウレタン」と呼ぶことがある。）は、実質的に永久に接着層の室温（約25℃）でのタックを失わずに、接着層に感圧接着性を付与する様に作用する。すなわち、このようなポリウレタンを含む接着剤成分は、イソシアネート化合物により架橋された後、接着剤として使用されると、湿気等により架橋反応が進行して室温タックが失われることはない。これは、通常室温にて結晶化するポリオール部分の結晶化が妨げられるので、ポリウレタン全体として室温タックが失われないものと考えられる。

【0018】イソシアネート化合物（詳細は後述する。）により架橋された側鎖含有ポリウレタンは、再帰性反射シートを可塑化プラスチックを含む被着体に貼り付けた場合に、可塑剤の影響による接着力および反射輝度の経時での低下を防止する様に作用する。

【0019】さらに、接着層の貯蔵弾性率が $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$ dyne/cm²の範囲に制御されると、室温タックが適度な範囲になり、貼り付け作業の際の操作性が良好になるとともに、耐可塑剤性が向上する。 2×10^7 dyne/cm²より低いと、耐可塑剤性が低下する。反対に、 8×10^7 dyne/cm²を超えると、室温タックが低下し、接着層を加熱することなしに反射シートを被着体に貼り付けるのが困難になり、アクリル系感圧接着層の場合の様な良好な貼り付け操作性が得られない。このような観点から、好適には $4 \times 10^7 \sim 7 \times 10^7$ dyne/cm²の範囲である。

【0020】貯蔵弾性率をこのような範囲にするには、架橋前の側鎖含有ポリウレタンの貯蔵弾性率および軟化点を所定の範囲に制御する、イソシアネート化合物の含有量を所定の範囲とする、粘着付与剤を含有させる、低いTg（たとえば、Tgが0℃未満）の熱可塑性ポリマーを混合するなど、さまざまな手法を用いることができる。しかしながら、ポリウレタン固有の耐可塑剤性を充分に発揮させる点では、①側鎖含有ポリウレタンの貯蔵弾性率および軟化点の制御、または／および、②イソシアネート化合物の含有量の制御が好適である。

【0021】接着剤の軟化点が80℃未満であると、接着層の経時収縮が生じ、その結果再帰性反射シート全体の寸法安定性を低下させ、反対に200℃以上であると、室温タックの経時での低下が生じ、貼り付け作業の際の操作性が損なわれる。このような観点から、軟化点は好適には100～190℃の範囲である。

【0022】本明細書で「タック（tack）」とは、いわゆる触感タックであり、貼り付け作業が容易に行える程度に粘着性（tackiness）を有することを意味する。本明細書で「軟化点」とは、フィルム状に成形されたポリウレタンに、2.5g/100μm（フィルム厚み）の垂直荷重を掛けた状態で、加熱温度を5℃/分の速度で昇温し、フィルムが破断した時の温度であると定義する。なお、この測定は乾燥機内等の乾燥状態で行い、フィルム成形後、温度 23 ± 1 ℃、湿度 $65 \pm 5\%$ RHにて3日間放置したものを測定試料として用いる。フィルムの厚みは50～300μmの範囲になる様に制御し、フィルム作成は、JIS2号のダンベルに沿って打ち抜いて行い、その際にダンベルの長手方向を、フィルム成膜時のポリウレタン溶液（または熔融液）の流れ方向と一致させる。

【0023】本明細書で「貯蔵弾性率」とは、粘弾性測定装置を用い、引っ張りモード、周波数35Hzにて測定した25℃の貯蔵弾性率である。粘弾性測定装置の具体例としては、東洋ボールドウィン社製「RHEOVI BRON DDV 2-EP」を挙げることができる。

【0024】側鎖含有ポリウレタン

側鎖含有ポリウレタンは、分子内に少なくとも1のアルキル側鎖を有するポリオールを含有する成分から重合される。この「分子内に少なくとも1のアルキル側鎖を有するポリオール」の好適な形態は、側鎖含有ジオールとジカルボン酸とから重合されたエステル構造を繰り返し単位として含むものである。側鎖含有ポリウレタンは、このようなポリオールとジイソシアネートとの重合反応により生成させることができる。

【0025】側鎖含有ジオールの具体例としては、α-アミレングリコール、2,4-アミレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-プロパンジオール等のアルキレンジオールを挙げることができ、これらは、単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。ポリオールの側鎖アルキル基の数は1分子当たり1または2以上とすることができ、また、側鎖アルキル基の炭素数は、通常8以下、好適には1～4である。ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、セバチン酸等の脂肪族ジカルボン酸を挙げることができ、これら

は、単独で、2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0026】上記エステル構造の形成は、これらのアルキレンジオールとジカルボン酸との脱水反応、または、アルキレンジオールとジカルボン酸ジメチルエステルとの脱アルコール縮合反応により容易に行うことができる。

【0027】ポリオールの合成は、上記のアルキレンジオールとジカルボン酸（若しくはそのジメチルエステル）に加えて、最終生成物のポリウレタンの貯蔵弾性率および軟化点を調節するため、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の直鎖ジオールを含有させることができる。

【0028】ジイソシアネートの具体例としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下「MDI」と略する場合もある。）、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート単量体、これらの単量体のオリゴマー、およびこれらの単量体と2官能以上のポリオール化合物との反応生成物を挙げることができる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0029】側鎖含有ポリウレタンの合成の際には、ポリオールとジイソシアネートに加えて、通常、鎖延長剤として、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等の短鎖ジオール（炭素数は、通常8以下）を重合成分として使用する。短鎖ジオールは、上記側鎖含有ジオールを含むことができる。側鎖含有ポリウレタンは、塊状重合、溶液重合等の方法により合成することができる。また、側鎖含有ポリウレタンの分子量は、それを含有する架橋された接着剤が所期の性能を示す範囲であれば良く、通常重量平均分子量で、2,000～200,000の範囲である。

【0030】さらに、上記の各成分の含有割合は、架橋された接着剤の貯蔵弾性率と軟化点とが上記範囲内になる様に決定されるが、そのために好適には、側鎖含有ポリウレタン（架橋前）貯蔵弾性率が $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲、軟化点が $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲となる様に決定される。側鎖含有ポリウレタンの貯蔵弾性率が $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ より低いと、架橋された接着剤の耐可塑性が低下させる傾向があり、反対に $5 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ を超えると、架橋された接着剤の室温タックが不十分になるおそれがある。この様な観点から、側鎖含有ポリウレタンの貯蔵弾性率は $1 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の範囲である。

【0031】また、側鎖含有ポリウレタンの軟化点が 0°C より低いと、接着層の軟化点を 80°C 以上まで高めるために多量のイソシアネート化合物の添加が必要となり、接着層のタックを低下させるおそれがあり、反対に

50°C より高いと、架橋された接着剤の室温タックが不十分になるおそれがある。

【0032】側鎖含有ポリウレタンの特に好適な形態においては、ポリオールが、アジピン酸とアルキル側鎖を分子内に有するグリコール（すなわち、側鎖含有ジオール）から生成したエステル構造を繰り返し単位として含む。この様なポリオールは、ポリウレタン分子骨格に組み込まれた状態で、その結晶化が効果的に妨げられ、架橋されたポリウレタンを含む接着層が適切な室温タックを有し、貼り付け操作が特に良好になる。この様な側鎖含有ポリウレタンの具体例としては、日本ポリウレタン（株）社から入手可能なポリウレタン・レジン「（品番）MFS-58」を挙げることができる。

【0033】イソシアネート化合物

接着剤層4に含まれ、側鎖含有ポリウレタンを架橋する「イソシアネート化合物」とは、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、たとえば、MDI等のジイソシアネートの重合体、ジイソシアネートと2官能以上のポリオール化合物との反応生成物等がこれに包含される。この様なイソシアネート化合物の具体例としては、いずれも日本ポリウレタン（株）社から入手可能なイソシアネート「（品名）コロネートL」、「（品名）コロネートHL」、「（品名）コロネート2030」等を挙げることができる。

【0034】イソシアネート化合物の含有量は、側鎖含有ポリウレタン100重量部に対して、通常、20重量部以下、1～10重量部の範囲、特に好適には2～8.5重量部の範囲である。イソシアネート化合物の含有量が低すぎると耐可塑性が低下する傾向があり、反対に多すぎると室温タックが低下するおそれがある。

【0035】再帰性反射要素

本発明の一実施形態において、再帰性反射要素10は、層状に配置された多数の透明微小球からなるレンズ要素1と、該レンズ要素に対して作用する下方位置に配置された反射要素2からなる。すなわち、反射要素2は、レンズ要素1の下側の所定位置に配置され、微小球レンズを通過した入射光を反射し、その反射光を再び微小球レンズを通過させるように作用する。たとえば、後述するカプセルレンズ型再帰性反射シートでは、反射要素はレンズ要素に直接接して配置される。この様な構造の再帰性反射要素を備える再帰性反射シート（以下、「反射シート」と呼ぶことがある。）には、カプセルレンズ型反射シート（詳細は後述する。）、封入レンズ型反射シート、および表面保護層を持たないタイプの露出レンズ型反射シートがある。これらの反射シート中では、比較的高い反射輝度と、比較的高い反射輝度保持性能が得られやすいという観点から、カプセルレンズ型反射シートが好適である。また、別の実施形態では、多数のプリズム突起を有するプリズムシートを再帰性反射要素として使用できる。この様なプリズムシートの具体例として、平

坦面と、その反対面に配列された多数のキューブコーナールンズ(プリズム突起)とを有し、平坦面からレンズ内に入射した光を再帰性反射させるタイプを挙げることができる。この場合、キューブコーナールンズの内面が反射要素として作用する。また、必要に応じて別体の反射要素(蒸着膜など)をプリズム突起の外表面に設けることもできる。この様なプリズムシートを使用した再帰性反射シートは、高い反射輝度と反射輝度の保持性能にすぐれる点で有利である。また、この様なプリズムシートは、通常、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂(アクリル系共重合体を含む)等のプラスチックから形成できる。プリズムシートの幾何学的デザイン等の詳細は、米国特許第4,558,258号、同第4,775,219号、同第5,138,488号などに開示されている。

【0036】カプセルレンズ型再帰性反射シート

カプセルレンズ型反射シートは、再帰性反射要素10の上方に配置された表面保護層5(詳細は後述する。)をさらに含む。この表面保護層5は、結合剤の一部からなるシール壁31により支えられ、シール壁3の先端は、表面保護層5の下面に接着し、このシール壁31によって、表面保護層5とレンズ要素1との間に所定の間隔が保たれる。表面保護層5、支持要素3、および再帰性反射要素10とにより、密封空間7が形成される。

【0037】カプセルレンズ型反射シートは、レンズ要素1としての透明微小球に直接接する反射層を有し、たとえば接着層や支持要素が可塑剤により膨潤しても、反射層と透明微小球の間の距離が変化しにくいので、反射輝度の経時安定性にすぐれる。

カプセルレンズ型シートの構成およびその製造方法は、たとえば、米国特許4,025,159号、米国特許4,653,854号、米国特許5,066,098号、米国特許5,069,964号、特開平2-93684号公報、特開平2-93685号公報等の開示されている。

【0038】また、空間7は、表面保護層とレンズ要素との間に形成され、所定の距離をもって該表面保護層と該レンズ要素とを隔てている。これにより、所望の高反射輝度が得られる。空間7の形成方法は、後述の製造工程において説明する。

【0039】表面保護層

表面保護層5としては、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂(エチレン-アクリル酸などの共重合体を含む)、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、アイオノマー樹脂等からなる、透明なプラスチックフィルムの単層、または積層フィルムが使用できる。

【0040】表面保護層5の厚みは、好適には10~200 μ mの範囲、特に好適には30~100 μ mの範囲である。また、表面保護層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等の添加剤を含ませることができる。また、カプセルレンズ型反射シートの場合、結合剤の一部

からなるシール壁31と接着される表面保護層5の面には、コロナ処理、プライマー塗布処理等の易接着処理を施すことができる。

【0041】レンズ要素

レンズ要素は、実質的に単層に配列された多数の透明微小球からなる。透明微小球は、所定の屈折率を有するガラスビーズを使用する。屈折率は、通常1.4~2.7の範囲である。カプセルレンズ型再帰性反射シートの場合、上記屈折率は、好適には1.6~2.3の範囲である。屈折率がこの範囲外であると、再帰反射性が失われるおそれがある。すなわち、入射方向に再帰性反射する光の量が減り、その代わりに反射光の観測角度が広がる。ある程度の観測角度の広がりは、反射輝度を許容範囲に保ちながら観測角度を広くした、いわゆる「広観測角タイプ」の再帰性反射シートとしての利用価値を付与するが、観測角度が広すぎると実使用上好ましくない程度の反射輝度の低下を招く。この様な観点から、特に好適な上記屈折率は1.9~2.1の範囲である。

【0042】透明微小球の直径は、通常10~860 μ mの範囲、好適には20~150 μ mの範囲、特に好適には25~80 μ mの範囲である。直径が小さすぎると、均一な寸法及び屈折率を有する微小球が得られにくく、それを用いた反射シートの反射輝度の低下、再帰反射性の低減等の問題が生じるおそれがある。反対に直径が大きすぎると、反射シートが厚くなる傾向があり、また、反射シートの柔軟性が低下する傾向がある。

【0043】透明微小球は、互いに屈折率の異なる2種類以上の透明微小球を混ぜて使用することもできるし、あるいは、互いに直径の異なる2種類以上の透明微小球を混ぜて使用することもできる。また、透明微小球を、光透過性を保ちつつ着色材により着色することにより、入射光と異なる色に着色された反射光を得る様にすることもできる。

【0044】反射要素

反射要素2としては、鏡面光沢を有する薄膜層、真珠光沢顔料を含んでなる反射性樹脂層等が使用できる。薄膜層は、アルミニウム、銅、銀、金、亜鉛等の金属、または CeO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnS 、 TiO_2 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 SiO_2 、 MgF_2 等の化合物から蒸着等の薄膜形成手段により形成することができる。また、反射性樹脂層は、 BiOC_2Cl_4 、 PbCO_3 、魚鱗から取れるグアニン等の真珠光沢顔料と樹脂とを含む塗料を、レンズ要素上に塗布する等の手段により設けることができる。

【0045】反射層は、上記再帰性反射要素がカプセルレンズ型再帰性反射要素の場合、透明微小球のほぼ半球表面と接するように設けられる。反射層の厚みは、通常0.01~10 μ mの範囲、好適には0.05~5 μ mの範囲である。また、上記真珠光沢顔料を後述の支持要素中にも含有させて、上記反射層の反射性能を高めるこ

ともできる。

【0046】支持要素

支持要素3は、結合剤を含んでなり、反射要素2の下に配置される。支持要素3は、カプセルレンズ型反射シートの場合、反射要素2にほぼ下半球表面を覆われたレンズ要素1を固定的に支持する。支持要素の厚みは、通常、50～150 μm の範囲である。支持要素3の結合剤は、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂からなる。これらの樹脂は、(i)熱可塑性樹脂、あるいは(ii)熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂等の硬化性樹脂、のいずれでもよい。好適には硬化性樹脂である。硬化性樹脂は、支持要素の耐溶剤性を向上させることができる。また、カプセルレンズ型反射シートの場合、結合剤の一部からなるシール壁31と、表面保護層5との接着力を高めることができる。樹脂の軟化点(硬化性樹脂の場合は、硬化前の軟化点)は、通常、70～180℃、好適には80～160℃である。

【0047】上記樹脂の中では、ポリウレタン樹脂が好適である。ポリウレタン樹脂は、イソシアネート化合物による熱硬化が可能であり、カプセルレンズ型反射シートのレンズ要素1を密封する空間7(詳細は後述する。)の形成が容易であり、形成された後に熱硬化して空間7の外力による変形を防止することができる。この様なポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、通常、70,000～150,000の範囲である。また、ポリウレタン樹脂は、芳香族ポリウレタン樹脂または脂肪族ポリウレタン樹脂が使用できる。耐候性を容易に改善できるという観点からは、脂肪族ポリウレタン樹脂が好適である。支持要素には、上記樹脂の他に、必要により、ルチル型二酸化チタン等の顔料、重合開始剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防霉剤、帯電防止剤、高級脂肪酸等の添加剤を含ませることができる。

【0048】反射シートの製造工程

本発明による反射シートの製造工程を、1例としてカプセルレンズ型反射シートを例にとって説明すれば、以下の段階からなる：

- (1)ポリエチレンコート層を備えるキャリアウェブのポリエチレンコート層上に、透明微小球を着脱可能に部分的に包埋し、層状に配列させる段階；
- (2)透明微小球の露出した表面に、蒸着等の薄膜形成手段により反射要素を設ける段階；
- (3)反射要素上に、支持要素および剥離フィルムを積層して備え付ける段階；
- (4)上記(3)の段階の後、キャリアウェブを除去し、支持要素上に支持された透明微小球の反射要素が設けられていない表面を露出させる段階；
- (5)透明微小球の反射要素が設けられていない表面上に、所定の空間距離をもって表面保護層を配置する段階；
- (6)剥離フィルムの上から網目状模様の小幅線を具備す

るエンボスロールを加熱しつつ圧接し、これにより剥離フィルムを介して支持要素を型押しし、支持要素と表面保護層とを部分的に接着せしめるシール壁を形成し、透明微小球が密封された空間を形成する段階；

(7)剥離フィルムを除去し、支持要素と表面保護層とが接着された側とは反対側の面を露出させる段階；

(8)その露出面に、接着層を設ける段階。

【0049】上記(8)の段階では、たとえば、側鎖含有ポリウレタン、架橋剤、および溶剤を含有する塗布液を塗布手段にて塗布、乾燥させて接着層を設けることができる。塗布手段としては、バー・コーター、ナイフ・コーター、ロール・コーター、ダイ・コーター等のコーターが使用できる。また、接着層の厚みは、通常50～1,000 μm の範囲である。

【0050】上記(3)の段階で使用される剥離フィルムを、ポリエチレンテレフタレート等の可撓性フィルムとし、上記(7)の段階でこの剥離フィルムを除去せずに、この上に接着層を設けて、可撓性フィルムを補強フィルムとして内蔵させることもできる。

【0051】再帰性反射性能を有する物品

本発明による再帰性反射性能を有する物品は、物品本体と、その物品本体上に貼り付けられた反射シートとからなる。この様な物品は、再帰性反射シートが上記のような構成であるので、反射シートが長期にわたり高接着力で貼り付けられ、その反射シートが剥がれるおそれがなく、かつ長期にわたり高反射輝度を保持することが可能である。また、本発明による再帰性反射性能を有する物品では、物品本体が可塑化されたプラスチックを含んでなる場合、特に可塑化ポリ塩化ビニル樹脂を含んでなる場合に、従来のアクリル感圧性接着剤層を有するカプセルレンズ型シートに比べて、長期にわたり高接着力と高反射輝度とを保持する性能が特にすぐれている。

【0052】上記ポリ塩化ビニル樹脂は、ポリ塩化ビニルホモポリマー、またはポリ塩化ビニル系の共重合体を包含する。この様な共重合体は、塩化ビニルと、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルアセタール、マレイン酸、スチレン系モノマー等の共重合可能なモノマーの1種または2種以上を含んでなる反応物から重合された共重合体である。ポリ塩化ビニル樹脂に含有される可塑剤は、フタレート系、ポリエステル系、アジペート系、脂肪酸系、トリメリテート系、エポキシ系等の通常の可塑剤である。この様な可塑剤の含有量は、樹脂全体に対して1～50重量%の範囲である。

【0053】本発明による再帰性反射性能を有する物品の好適な形態では、物品本体が上記の様な可塑化されたプラスチックを含んでなる場合において、物品へのシートの貼り付け操作性を良好にしなから、反射シートと物品本体との界面での剥離接着力が、3kg/インチ(約25.4mm)以上という高い値を長期に渡り保持できる。

【0054】

【実施例】

実施例1

(1) キャリアシートに、平均直径65 μ mのガラス球

	重量部
タケラック(タケダバーデッシュウレタン製ポリウレタン樹脂)	24.67
タイペイク(石原産業製二酸化チタン)	7.00
イルガノックス1010(チバガイギー製酸化防止剤)	0.48
ステアリン酸	0.48
メチルエチルケトン	49.49
シクロヘキサノン	17.88

【0055】塗布した溶液を約100℃の温度で乾燥して、約50 μ mの厚さの結合剤層を形成した。この結合剤層の上に、表面に離型処理を施した厚さ約25 μ mのポリエステルフィルムを、約100℃、3Kg/cm²の条件で、積層した。その後、キャリアシートを剥ぎ取り、紫外線吸収剤を含む厚さ約75 μ mの押し出し成形したEAA(エチレン-アクリル酸共重合体)フィルム(ダウケミカル製Primacor 3440)を露出したガラス球の上にのせた。

【0056】次に、この集成体を、温度がそれぞれ16

を、その直径の約30%まで包埋させ、露出面にアルミニウムで蒸着した。このガラス球の上に、下記成分からなる樹脂溶液を塗布した：

0℃、80℃のエンボスロール及びラバーロールを用いて1～3Kg/cm²の圧力条件でエンボスロールの網目部線に沿って型押しした。その後、離型処理を施したポリエステルフィルムを剥ぎ取り、樹脂層を露出させた。

【0057】(2)シリコーン処理した剥離紙の表面に、以下の組成を有する樹脂溶液を、湿潤厚約250 μ mでナイフコーターにてハンドコートし、約80℃の温度で乾燥して接着層を形成し、上記(1)で作成した中間品の結合剤層面に約3Kg/cm²の圧力条件で貼り合わせた。

	重量部
MFS-58(日本ポリウレタン製ポリエステル系ポリウレタン)	100.00
コロネートL(日本ポリウレタン製イソシアネート)	2.80

【0058】この時の、接着剤の軟化点及び25℃での貯蔵弾性率は、それぞれ110℃及び4.5 $\times 10^7$ dyne/cm²であった。以上のようにして、カプセルレンズ型再帰性反射シートを得た。

【0059】実施例2

上記実施例1の(2)において、コロネートLの添加量を5.55重量部に変更した以外は、実施例1と同様の方法でカプセルレンズ型再帰性反射シートを製造した。この時の、接着剤の軟化点及び25℃での貯蔵弾性率は、それぞれ181℃及び5.8 $\times 10^7$ dyne/cm²であった。

【0060】実施例3

上記実施例1の(2)において、コロネートLの添加量を8.32重量部に変更した以外は、実施例1と同様の方法でカプセルレンズ型再帰性反射シートを製造した。この時の、接着剤の軟化点及び25℃での貯蔵弾性率は、それぞれ185℃及び6.6 $\times 10^7$ dyne/cm²であった。

【0061】比較例1

上記実施例1の(2)において、コロネートLを添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法でカプセルレンズ型再帰性反射シートを製造した。この時の、接着剤の軟化点および25℃での貯蔵弾性率は、それぞれ33℃及び2.2 $\times 10^7$ dyne/cm²であった。

【0062】比較例2

上記比較例1において、接着剤をMFS-58からMF

S-34(日本ポリウレタン製ポリカーボネート系ポリウレタン)に変更した以外は、比較例1と同様の方法でカプセルレンズ型再帰性反射シートを製造した。この時の、接着剤の軟化点及び25℃での貯蔵弾性率は、それぞれ67℃及び1.1 $\times 10^8$ dyne/cm²であった。

【0063】比較例3

上記比較例1において、接着剤をMFS-58からMFS-49(日本ポリウレタン製ポリカーボネート系ポリウレタン)に変更した以外は、比較例1と同様の方法でカプセルレンズ型再帰性反射シートを製造した。この時の、接着剤の軟化点及び25℃での貯蔵弾性率は、それぞれ65℃及び8.3 $\times 10^7$ dyne/cm²であった。

【0064】比較例4～6

比較例4～5として、以下の市販再帰性反射シートを用いた。

・比較例4：3M社製#580(アクリル系感圧性接着剤層を有する封入レンズ型反射シート)。

・比較例5：3M社製#PV-5000(アクリル系感圧性接着剤層を有する封入レンズ型反射シート)。

・比較例6：3M社製#3840(アクリル系感圧性接着剤層を有するカプセルレンズ型反射シート)。

【0065】上記実施例及び比較例において、貯蔵弾性率の測定は、東洋ボールドウィン社製粘弾性測定装置RHEOVIBRON DDV 2-EPを使用し、以下の条件にて行った。

周波数：3.5Hz、昇温速度：2.0℃/min。

【0066】実施例1～3及び比較例1～3にて製造したカプセルレンズ型再帰性反射シート並びに比較例4～6の再帰性反射シートそれぞれから剥離紙を剥した後、被着体としてのトーグ安全工業株式会社製トラフィックコーン用軟質塩化ビニル基材GSV-W70A（厚さ約3.5mm、ジオクチルフタレート（可塑剤）含有量約30重量%）上に貼り付けた。更に65℃のオーブンにて1週間養生した。

【0067】それぞれの再帰性反射シートについて、貼り付け操作性及び寸法安定性を評価し、輝度保持率及び180°剥離強度を測定した。

【0068】貼り付け操作性の評価は以下の通りである。貼り付け時に、接着層が十分な室温タックを有し、被着体を加熱することなしに、アクリル系感圧性接着剤の場合と同様に、手早く貼り付けることができる再帰性反射シートの評価は、「○」（優れている）とした。比較例2の再帰性反射シートの接着層は、室温タックを持たないので、被着体を約70℃に加熱して行った。この様な操作では加熱する手間と時間を要するので、貼り付け操作性は「×」（悪い）と評価した。比較例3の再帰性反射シートでは、接着層の室温タックが低いので、

実際の貼り付け操作は、比較例2と同様にして行った。しかしながら、被着体表面が実際のトラフィックコーンの様な曲面を持たない場合は、加熱なしに貼り付けることも可能であるので、比較例2の場合との対比から、貼り付け操作性は「△」（普通）と評価した。

【0069】寸法安定性は、上記養生の後の再帰性反射シートの収縮を以下の基準で評価した。

○：ほとんど収縮しない。

△：1mm以内の収縮。

×：1mmを越える収縮。

【0070】輝度保持率は、アドバンスド・レトロ・テクノロジー（Advanced Retro Technology）社製リフレクトメーター（Model 920）を用いて測定した上記養生前の値に対する養生後の反射輝度の測定値の割合（%）である。

【0071】180°剥離強度は、JIS Z 0237 8.3.1に準拠し、東洋ボールドウィン社製引張試験機「テンシロン」を用いて、上記養生後の再帰性反射シートについて測定した。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

再帰性反射シート	貼り付け 作業性	寸法 安定性	輝度 保持率	接着力 (180°剥離)
実施例1	○	○	93%	3.5Kg/インチ(フィルム破壊)
実施例2	○	○	95%	3.0Kg/インチ(フィルム破壊)
実施例3	○	○	95%	3.3Kg/インチ(フィルム破壊)
比較例1	○	×	90%	3.3Kg/インチ(フィルム破壊)
比較例2	×	△	94%	3.5Kg/インチ(フィルム破壊)
比較例3	△	△	91%	3.1Kg/インチ(フィルム破壊)
比較例4	○	○	40%	0.7Kg/インチ
比較例5	○	△	52%	1.6Kg/インチ
比較例6	○	○	95%	0.6Kg/インチ

【0073】表1の結果から分かるように、本発明のカプセルレンズ型再帰性反射シートは、可塑剤を多く含んだ被着体に貼り付けた後、65℃の温度下で1週間養生を行っても、反射輝度及び接着力（180°剥離強度）の経時劣化が少ない優れた耐可塑剤性能を有している。また本発明のカプセルレンズ型再帰性反射シートの被着体への貼り付け作業性は、他のアクリル系粘着剤を使用

した再帰性反射シート（比較例4～6）と同様、非常に優れていた。本発明により、被着体の貼り付け作業性に優れた耐可塑剤性を有するカプセルレンズ型再帰性反射シートを提供できることが示された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカプセルレンズ型再帰性反射シートの模式的断面図。

【図1】

